Ueber die

Salzbildung der Nitro-paraffine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät
2. Sektion

der

Ludwig-Maximilians-Universität München.

Vorgelegt am 17. Juni 1927

von

Heinrich Albrecht
aus Malchin in Mecklenburg.

München 1927.
Druck von Karl Urschall.

Ueber die

Salzbildung der Nitro-paraffine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät
2. Sektion

der

Ludwig-Maximilians-Universität München.

Vorgelegt am 17. Juni 1927

von

Heinrich Albrecht
aus Malchín in Mecklenburg.

München 1927.
Druck von Karl Urschall.

Berichterstatter: Herr Geheimrat Professor Dr. Wieland.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1927.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

Als Viktor Meyer den ersten Vertreter der Nitroparaffine, das Nitro-äthan, entdeckt hatte, erteilte er ihm auf Grund seiner Isomerie mit dem Aethyl-nitrit und wegen seiner Reduzierbarkeit zum Aethyl-amin die Konstitutionsformel (I) [1], die er dann auf die Homologen übertrug.

(I) $C_2H_5-NO_2$

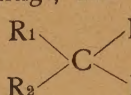
In der Folgezeit traten A. Geuther [2]) und sein Schüler G. Götting [3]), ferner J. Kissel [4]), P. Alexejew [5]) und Thomsen [6]) für andere Formulierungen ein, in denen das Nitro-äthan als Acet-hydroxamsäure aufgefaßt wurde. V. Meyer [7]) zeigte aber die Unwahrscheinlichkeit dieser Auffassung, die nur einzelnen Reaktionen der Nitrokörper gerecht wurde, während sie mit ihrem allgemeinen Verhalten, zumal dem der sekundären und tertiären Nitro-paraffine, in Widerspruch stand. Eine Bestätigung seiner Ansicht wurde von J. Bewad [6]) durch die Synthese der höheren Homologen erbracht. Seitdem fand die von V. Meyer aufgestellte Formel allgemeine Anerkennung. B. Flürscheim [8]), der später den echten Nitrokörpern dieselbe Konstitution wie den aci-Nitro-verbindungen zuschrieb, weil Phenyl-nitromethan bei der Substitution in m-Stellung dirigiert, blieb mit seiner Auffassung allein.

War V. Meyer aus dem Streite um die Konstitution der echten Nitrokörper siegreich hervorgegangen, so gelang es ihm doch nicht, den Widerspruch zum Schweigen zu bringen, der sich gegen seine Formulierung der Salze der Nitro-paraffine [9]) erhob. Er glaubte sich, gestützt auf das Verhalten der bromierten Nitrokörper, zu der Annahme

---

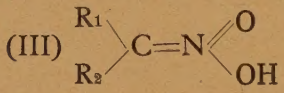
[1]) A. **171,** 1 [1874] und zwar S. 26.
[2]) B. **7,** 1620 [1874].
[3]) A. **243,** 104 [1888].
[4]) B. **15,** 1574 [1882].
[5]) B. **19** R., 874 [1886].
[6]) J. Bewad, Journ. prakt. Chem. [2] **48,** 345 [1893] und zwar S. 348.
[7]) B. **8,** 29 [1875]; **20,** 531 Anm. [1887]; A. **244,** 222 [1888].
[8]) Journ. prakt. Chem. [2] **66,** 321 [1902] und zwar S. 328.
[9]) a. a. O. 1, S. 31.

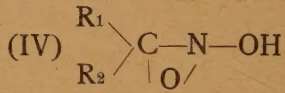
berechtigt, daß in den Salzen das Metall direkt an Kohlen-

(II) 

stoff gebunden sei, und erteilte ihnen daher die Formel (II). Im Gegensatz dazu nahm A. Michael[10]) als erster auf Grund der Analogie mit den Salzen der Enole eine Bindung des Metalls an Sauerstoff an, eine Ansicht, die von J. U. Nef[11]) eifrig verfochten wurde. Eine entgültige Entscheidung wurde aber erst möglich, als von A. F. Holleman[12]), A. Hantzsch[13]) und M. Konowalow[14]) die Desmotropie des Phenyl-nitro-methans entdeckt worden war. Die Untersuchungen dieser Forscher ergaben, daß den Salzen der Nitrokörper ein Isomeres der echten Nitro-verbindungen zugrunde liegt, das im Falle des Phenyl-nitromethans isoliert werden konnte.

Was die Formulierung dieser isomeren „aci-Nitrokörper" anbetraf, so sprachen sich Michael[10]) und Nef[5])

(III) 

(IV) 

für die Formel (III) aus. Dieser stellte Hantzsch[16]) die Carbazoxy-ring-formel (IV) gegenüber, die in W. Steinkopf[17]) ihrem eifrigsten Vertreter fand, da sie die verschiedenartigen Reaktionen der aci-Nitrokörper wie die Rückb ldung der echten Nitro-verbindungen, den Zerfall in Carbonylverbindungen und Stickoxydul sowie das Entstehen von Hydroxamsäuren bei primären Nitrokörpern besonders gut zu erklären vermag. Trotz dieser Vorzüge wurde die Formulierung (IV) später von Hantzsch auf Grund der Absorption der Nitrokörper im Ultraviolett[18]) wieder aufgegeben, und auch Steinkopf legte seinen späteren Untersuchungen[19]) die Formel (III) zugrunde.

---

[10]) Journ. prakt. Chem. [2] **37,** 473 [1888] und zwar S. 507; B. **29,** 1794 [1896] und zwar S. 1796, Fußnote 2.

[11]) A. **270,** 267 [1892] und zwar S. 330; **280,** 263 [1894].

[12]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **15,** 356 [1896].

[13]) A. Hantzsch und O. W. Schultze, B. **29,** 699, 2251 [1896].

[14]) B. **29,** 2193 [1896].

[15]) a. a. O. 11; B. **29,** 1218 [1896] und zwar S. 1222.

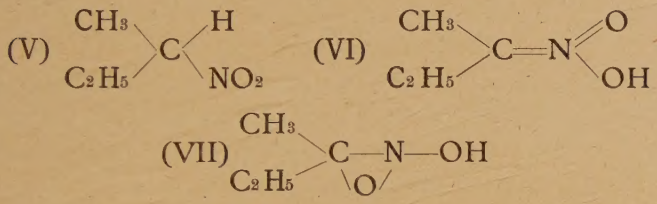
[16]) a. a. O. 13; A. **292,** 340 [1896] und zwar S. 350.

[17]) W. Steinkopf und B. Jürgens, Journ. prakt. Chem. [2] **84,** 686 [1911] und zwar S. 693 ff.

[18]) A. Hantzsch und K. Voigt, B. **45,** 85 [1912] und zwar S. 89, Fußnote 1.

[19]) A. **434,** 21 [1923].

Die vorliegende Arbeit ist unternommen worden, um mit Hilfe der optischen Aktivität als Indikator über die Konstitution der aci-Nitrokörper zu entscheiden. Als Modell wurde der einfachste asymmetrische Nitrokörper, das 2-Nitrobutan (V), gewählt, und es ist gelungen, die optischen Antipoden dieser Verbindung zu gewinnen. Ist die Nitronsäure-formel (VI) des aci-Nitrokörpers richtig, so muß bei der Salzbildung die optische Aktivität verschwinden, da die



entstehende Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff die Asymmetrie aufhebt. Bleibt dagegen die optische Aktivität bei der Salzbildung erhalten, so würde dies für die Formulierung mit dem Carbazoxy-ring (VII) sprechen.

Es hat sich gezeigt, daß das Salz des optisch aktiven 2-Nitro-butans ebenfalls optisch aktiv ist.

1. Der angewandte Nitrokörper kann, wenn man von Spuren gelöster Stickoxyde absieht, höchstens 0,2% aktives sek.-Butyl-nitrit enthalten haben. Das spez. Drehungsvermögen betrug für Präparate verschiedener Darstellung z.B. $[\alpha]_D = +9{,}14^0$, $+8{,}83^0$, $-6{,}56^0$. Der aktive Nitrokörper enthielt also wechselnde Mengen des Racemates, was aber alle Schlußfolgerungen unberührt läßt.

2. In methylalkoholischer Lösung entsteht in der Kälte mit der berechneten Menge Natrium-methylat das aci-2-Nitrobutan-natrium, dessen Drehungsvermögen durchschnittlich 60% der Aktivität des Nitrokörpers beträgt, $[\alpha]_D = \pm 3{,}90^0$ bis $5{,}50^0$.

3. Daß die Salzbildung unter den gewählten Bedingungen nahezu vollständig ist, zeigt

a) Der Zusatz von überschüssigem Methylat, der das Drehungsvermögen nicht zum Verschwinden bringt, sondern im Gegenteil noch etwas erhöht.

b) Das Ausäthern der mit Wasser verdünnten Lösung. Dabei nimmt die Aktivität der wässerig alkalischen Lösung kaum ab. Würde die Aktivität durch unveränderten Nitrokörper bedingt sein, wie es bei Anwendung von wässeriger Natronlauge an Stelle von Methylat der Fall ist, so würde sie beim Ausäthern restlos verschwinden.

c) Die maßanalytische Bestimmung der aci-Form mit Brom nach K.H. Meyer[20]). Man findet nach diesem Verfahren mit Eisen-(3)-chlorid als Indikator bei raschem Arbeiten unter sehr starker Kühlung durchschnittlich 80% der berechneten Menge aci-Form. Die Differenz beruht auf der großen Umlagerungsgeschwindigkeit nach dem Neutralisieren mit Säure. Schon beim Nitro-äthan ist sie nach K.H. Meyer so groß, daß nach 2 Min. nur noch 89%, nach 4 Min. nur noch 82% des theoretischen Bromverbrauchs gefunden werden.

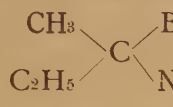
4. Durch Fällen der aci-Salz-lösungen mit sehr viel Äther erhält man das aci-2-Nitro-butan-natrium in festem Zustande. Nach dem Auflösen in gekühltem Methylalkohol sind noch 25 bis 30% der ursprünglichen Aktivität vorhanden. Die im Vakuum eingedunsteten ätherischen Mutterlaugen zeigen keine Spur von optischer Aktivität. Damit werden sämtliche Beimengungen wie unveränderter Nitrokörper, Nitrit und Alkohol als Ursache der Aktivität ausgeschlossen.

5. Darstellung des optisch aktiven 2-Brom-2-nitrobutans von $[\alpha]_D = +1{,}42^0$ (ohne Lösungsmitel) und $[\alpha]_D = +1{,}79^0$ (in Äther). Da der Brom-nitro-körper nur aus der aci-Nitro-verbindung durch Bromieren entsteht[21]), ist

---

[20]) K. H. Meyer und P. Wertheimer, B. **47**, 2374 [1914].
[21]) A. Hantzsch und H. Kissel, B. **32**, 3137 [1899] und zwar S. 3146.

die Aktivität des Brom-nitro-butans (VIII) für die Aktivität des aci-Salzes beweisend. Die Beobachtungen scheinen zur Annahme der Dreiring-formel (VII) zu zwingen. Diese erklärt aber nur unbefriedigend die weitgehende Analogie zwischen aci-Nitrokörpern und Enolen[22]) (Brom-addition, Eisenchloridreaktion, Kupplung) sowie das spektrochemische Verhalten[23]). Da keine Vergleichskörper mit unzweifelhaften Carbazoxy-ring untersucht sind[24]), lassen allerdings die refraktometrischen Daten nur einen bedingt sicheren Schluß zu.

(VIII) 

Es besteht daher Veranlassung, den aci-Nitro-salzen eine Formulierung zu geben, die ihrer optischen Aktivität Rechnung trägt, ohne die Vorteile der Nitronsäure-formel(VI) aufzugeben. Die neue Formulierung geht aus der Oktetttheorie[25]) hervor und stellt die aci-Nitrokörper in Parallele zu den von H. Phillips[26]) in optisch aktiver Form erhaltenen Sulfinsäure-estern und Sulfoxyden.

Nach Phillips beruht die optische Aktivität der angeführten Schwefelverbindungen auf einer „semipolaren" Doppelbindung zwischen Schwefel und Sauerstoff, die nicht nur von der Oktett-theorie verlangt, sondern auch durch die Untersuchungen von S. Sugden[27]) über die Beziehungen zwischen Molekulargewicht, Dichte und Oberflächen-spannung [Parachor[28]] in überzeugender Weise

---

[22]) A. Michael, a. a. O. 10. A. Hantzsch und O. W. Schultze, a. a. O. 13, S. 2265. J. U Nef, a. a. O. 11 und 15.

[23]) K. von Auwers und B. Ottens, B. **57,** 446 [1924]. Vgl. auch A. Hantzsch und K. Voigt, a. a. O. 18.

[24]) Auch bei den von M. Bergmann, R. Ulpts und C. Witte, B. **56,** 679 [1923], beschriebenen Oxyden von Hydrazonen ist das Vorliegen eines Carbazoxy-ringes nicht mit Sicherheit erwiesen.

[25]) G N. Lewis, Journ. Amer. chem. Soc. **38,** 762 [1916]; Proceed. Nat. Acad. Science **2,** 586 [1916]; Science **46,** 297 [1917]. I. Langmuir, Journ. Amer. chem: Soc. **41,** 868, 1543 [1919]; **42,** 274 [1920]; Science **54,** 59 [1921]. W. A. Noyes, Journ. Amer. chem. Soc. **39,** 879 [1917]; B. **57,** 1233 [1924]. T. M. Lowry, Bull. Soc. chim. France [4] **35,** 815, 905 [1924]. Zusammenfassende Darstellung bei C. H. D. Clark, The basis of modern atomic theory, Methuen & Co., London 1925, S. 212 ff.

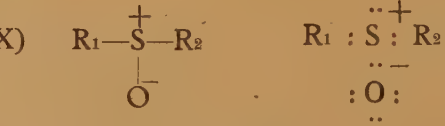
[26]) Journ. chem. Soc. London **127,** 2552 [1925]; P. W. B. Harrison, J. Kenyon und H. Phillips, Journ. chem. Soc. London **129,** 2079 [1926].

[27]) Journ. chem. Soc. London **125,** 1177 [1924]; S. Sugden, J. B. Reed und H. Wilkins, Journ. chem. Soc. London **127,** 1525 [1925]; S. Sugden und H. Whittaker, Journ. chem. Soc. London **127,** 1868 [1925]; S. Sugden und H. Wilkins, Journ. chem. Soc. London **127,** 2517 [1925].

[28]) Parachor $P = M/D \cdot \gamma^{1/4}$.

experimentell erwiesen wird. Eine semipolare Doppelbindung setzt sich zusammen aus einer gewöhnlichen Valenz, Co-valenz, und einer Elektro-valenz. Die Co-valenz, der Typ organischer Bindung, besteht in einem gemeinsamen Elektronen-paar, zu dem jeder Ligand ein Elektron beisteuert. Die Elektro-valenz, ein Abbild ionogener Bindung, stellt die elektrostatische Beziehung zwischen entgegengesetzt geladenen Atomen dar. Das Vorliegen einer semipolaren Doppelbindung bedeutet somit eine intramolekulare Ionisierung[29]).

Für die Sulfoxyde läßt sich das Postular der Oktetttheorie wie folgt formulieren: Das Schwefel-atom ist bestrebt, seine äußere Schale von 6 Elektronen zur Achterschale des Argons zu vervollständigen. Es kann daher nicht 4 Co-valenzen betätigen[30]), da dadurch die Anzahl der äußeren Elektronen auf 10 erhöht würde. Um seine Achterschale zu erlangen, greift das Schwefel-atom im Sulfoxyd zu folgendem Ausweg: Es bindet in normaler Weise die Reste R_1 und R_2, die je ein Elektron mitbringen. Damit ist die Achter-schale komplett und eine stabile Anordnung erreicht (Thio-äther). Damit diese erhalten bleibt, wird das hinzutretende Sauerstoff-atom nur durch eine Co-valenz gebunden (Erhöhung der Elektronen-zahl auf 9) und das neunte Elektron an den Sauerstoff abgegeben. So kommt das semipolare Gebilde (IX) zustande, in dem Schwefel

(IX) 

positiv und Sauerstoff negativ geladen ist.

Für die Nitro-gruppe ergibt sich, da Stickstoff nicht 5 Co-valenzen betätigen kann[31]), daß eine Doppelbindung

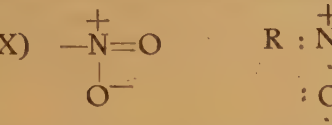
---

[29]) J. J. Thomson, Philos. Magazine [6] **41**, 510 [1921]. T. M. Lowry, Transact. Faraday Soc. **18**, 285 [1923]. C. H. D. Clark, a. a. O. 25, S. 232.

[30]) Vgl. dazu A. Werner, Lehrb. d. Stereochemie, Jena, 1904, S. 316 f.

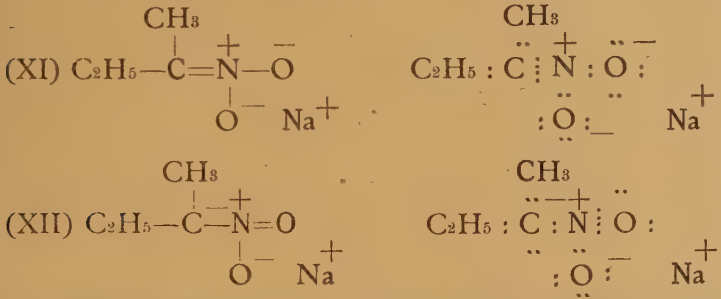
[31]) Sonst enthielte die äußere Schale 10 Elektronen.

zwischen Stickstoff und Sauerstoff semipolar sein muß (X).



Diese Formel ist auch die einzige, die nach Sugdens Parachor-bestimmungen möglich ist[32]).

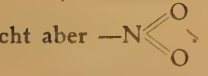
Die aci-Nitrokörper sind, wenn man von der Dreiring-formel absieht, nach der Oktett-theorie ebenfalls nur mit einer semipolaren Doppelbindung zu erklären[33]). Für die Ionen des aci-2-Nitro-butans stehen die Formelbilder (XI) und (XII) zur Wahl.



Formel (XI) bedeutet, daß zu den 5 äußeren Elektronen des Stickstoffs durch doppelte Bindung des Kohlenstoffs 2 und durch Bindung der beiden Sauerstoff-atome noch je ein Elektron hinzu kommen. Von diesen 9 Elektronen wird eines an Sauerstoff abgegeben. Es entsteht eine symmetrische Anordnung, in der die Ladung des Ions sich nicht mehr einem bestimmten Sauerstoff-atom zuordnen läßt[34]). In Formel (XII) hat dagegen der Stickstoff sein überschüssiges Elektron an das Kohlenstoff-atom abgegeben.

Welche der beiden Formeln ist imstande, die optische Aktivität des aci-2-Nitro-butan-natriums zu erklären?

---

[32]) Daneben kommt nur noch die Formel in Betracht, nicht aber 

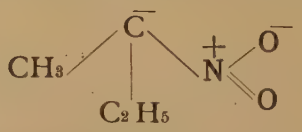
[33]) Die Carbazoxy-formel (VII), zu deren Gunsten man die vorliegenden Versuche interpretieren kann, steht auch mit der Oktetttheorie in Einklang, ohne daß eine polare Bindung anzunehmen ist.

[34]) Formel (XI) ist zuerst von T. M. Lowry aufgestellt worden, Transact. Faraday Soc. **18,** 296 [1923]; Zit. nach S. Sugden, Journ. chem. Soc. London **127,** 1525 [1925] und zwar S. 1532.

Formel (XI) scheidet aus, weil weder das Kohlenstoffgerüst noch die Nitro-gruppe ein Asymmetrie-element aufweist. Eine Anordnung, bei der die durch $=\overset{+}{N}\langle^{O^-}_{O^-}$ gelegte Ebene windschief zur Ebene $\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\rangle C=$ steht, wäre zwar nicht mit dem Spiegelbild zur Deckung zu bringen. Doch wird eine derartige Anordnung durch die verhältnismäßig große Stabilität des optisch aktiven Ions wenig wahrscheinlich gemacht. Es zeigte sich nämlich, daß zur Racemisierung mehrstündiges Erwärmen auf 40 bis 50° erforderlich ist. Ein asymmetrisches Ion der eben angenommenen Form sollte wesentlich leichter die komplanare Konfiguration (XI) annehmen können, die den Verlust der optischen Aktivität bedingt.

Die Formel (XII) führt demgegenüber das beobachtete Drehungsvermögen auf die Ladung des Kohlenstoffatoms zurück. Sie steht in Einklang mit der von J.H. van't Hoff und von A. Werner[35]) angebahnten Vorstellung, die mannigfach bestätigt worden ist: „that an atome can be asymmetric, if it is attached to three dissimilar groups and carries a positive charge, i. e. has lost an elektron“ [36]). Das Beispiel des aci-2-Nitro-butans zeigt, daß nicht nur Abgabe, sondern auch Aufnahme eines Elektrons zur Asymmetrie Anlaß geben kann. Nach A. Werner soll das geladene Atom die Spitze eines Tetraeders einnehmen können, dessen übrige Eckpunkte von den Substituenten besetzt sind. Der räumliche Bau des aci-2-Nitro-butan-ions würde demgemäß der Formel (XIII) entsprechen, in der das Kohlenstoff-atom

(XIII) $$CH_3\langle\begin{matrix}\overset{-}{C}\\ |\\ C_2H_5\end{matrix}\rangle\overset{+}{N}\langle^{O^-}_{O}$$



„a lone pair of elektrons“ [vgl. (XII)] besitzt.

Es bleibt zu prüfen, wie weit andere aci-Nitrokörper in optisch aktiven Formen darstellbar sind.

Die Formel (XII) für die Salze der Nitro-paraffine, die befürwortet wird, scheint die physikalischen Eigen-

---

[35]) a. a. O. 30.
[36]) H. Phillips, a. a. O. 26, S. 2558.

schaften und chemischen Umsetzungen in bester Weise zu erklären.

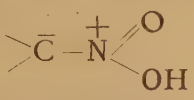
1. Sie steht in Übereinstimmung mit den heutigen Vorstellungen vom Wesen der chemischen Valenz, indem sie allen Atomen die bevorzugte Anzahl von Elektronen zuspricht.

2. Sie erklärt die optische Aktivität des aci-2-Nitrobutan-natriums.

In diesen beiden Punkten ist sie der üblichen Nitronsäure-formel (VI) überlegen, in den folgenden scheint sie mindestens gleiche Dienste zu tun.

3. Sie führt das Kupplungsvermögen in einfacher Weise auf die Vereinigung des positiv geladenen Diazonium-ions mit dem negativen Kohlenstoff-atom zurück. Es ist dabei

nicht notwendig, eine Addition des Diazonium-chlorides an die semipolare Doppelbindung anzunehmen. Es genügt die Vorstellung, daß das Chlor-ion die Ladung des Natriumions kompensiert, wodurch die echte Nitro-gruppe „zurückgebildet" wird. Wird der undissoziierter aci-Körper (XIV)

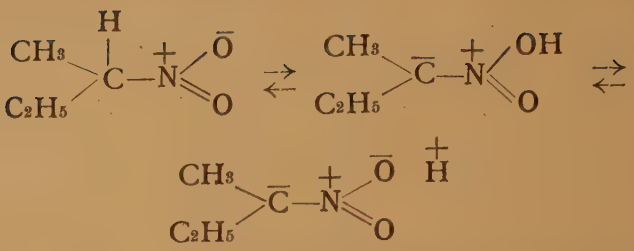
(XIV) 

der Kupplung unterworfen, so kann wiederum wie bei Zugrundelegung der Nitronsäureformel primär Addition im Sinne von K. H. Meyer stattfinden. Es ist aber auch denkbar, daß zur Aufrechterhaltung der Elektro-neutralität die Hydroxyl-gruppe unmittelbar ein Wasserstoff-ion abgibt.

4. Die Brom-addition ist in derselben Weise wie die Kupplungsreaktion zu erklären. Die im nebenstehenden

Schema angenommene Aufspaltung des Brom-moleküls entspricht den Erfahrungen über die Hydrolyse der Halogene.

5. Die Umlagerung Nitrokörper $\rightleftarrows$ aci-Nitrokörper erscheint als intramolekulare Verschiebung der semipolaren



Doppelbindung. Formelmäßig könnte aus dem Nitrokörper direkt das Ion der aci-Verbindung entstehen. Das Zeitphänomen der Salzbildung[37]) zeigt indes, daß vor die eigentliche Salzbildung eine langsam verlaufende „intramolekulare Um-ionisierung" geschaltet, in der das Wasserstoff-atom, ohne den Molekülverband zu verlassen, sich an Sauerstoff begibt[38]). Es sollte gelingen, durch Bestimmung der Temperatur-abhängigkeit des Gleichgewichts Nitrokörper ⇄ aci-Nitrokörper und der Neutralisations-wärme die energetischen Ursachen des stufenweisen Verlaufs der Ionisierung näher zu beleuchten.

Die Erfahrungstatsache, das aus den Salzen der Nitroparaffine beim Ansäuern aci-Nitrokörper erhalten werden, ist ebenfalls energetisch zu deuten[39]). Sie entspricht der Stufenregel von W. Ostwald[40]), wonach bei zahlreichen, freiwillig verlaufenden Prozessen sich zunächst energiereichere Formen bilden, die erst nachträglich in die beständigeren Verbindungen übergeben.

Die Salze der Nitro-paraffine teilen mit den aci-Nitrokörpern die semipolare Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung, die beiden Gebilden hohen Energie-inhalt und große, gleichartige chemische Reaktionsfähigkeit verleiht. Sie sind aber

---

[37]) A. Hantzsch und A. Veit, B. **32**, 607 [1899]. Vgl. auch A. Hantzsch, B. **32**, 575 [1899].

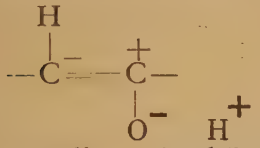
[38]) Die Formeln ergeben, daß nur der Wasserstoff-kern seinen Platz wechselt, ohne daß eine Umgruppierung der Elektronen erfolgt. Die Beibehaltung der Elektronen-anordnung macht die Bewahrung der optischen Aktivität verständlich. Diese Schlußfolgerung steht in Einklang mit den Vorstellungen der theoretischen Physik über die Ursache des natürlichen Drehungsvermögens.

[39]) Daß die Bevorzugung einer von zwei geometrisch gleichwertigen Konfigurationen durch ihren Energie-inhalt bedingt wird, ergibt sich aus den Untersuchungen von R. Kuhn und O. Rebel, B. **60**, 1565 [1927], über die Reduktion von Aldehyden zu Glykolen, ferner aus den Resultaten der von E. Ott und R. Schröter, B. **60**, 624 [1927], durchgeführten Halbhydrierung der Acetylen-bindung.

[40]) Ztschr. physikal. Chem. **22**, 289 [1897] und zwar S. 306.

so gebaut, daß man ihre Bildung auch als direkte Ionisierung der echten Nitro-kohlenwasserstoffe auffassen könnte, wenngleich die Natur diesen direkten Weg nicht beschreitet. Die Formulierung, die den Nitro-paraffin-salzen ihr Entdecker V. Meyer zuerteilte[41]), taucht in verändertem Lichte wieder auf. Die Nitronsäure-formel, die mit ihr unvereinbar schien, vermag aber im neuen Gewande so gut wie im alten zugleich auch dem großen Fortschritte Rechnung zu tragen, den die Isolierung und Untersuchung der aci-Nitrokörper bedeutete, und der sich an die Namen A. F. Holleman, A. Hantzsch, M. Konowalow und K. H. Meyer knüpft.

Die vorgeschlagene Formulierung deutet auf eine Wesensverschiedenheit zwischen aci-Nitrokörpern und Enolen hin, die der chemischen Erfahrung zu widersprechen scheint. Es ist nämlich nicht möglich, die Enole in entsprechender Weise mit semipolarer Doppelbindung zu formulieren. Die



Analogie des chemischen Verhaltens wird aber verständlich durch den Hinweis, daß im Falle der Enole das negativ geladene Sauerstoffatom durch Induktionswirkung der Doppelbindung eine Polarität verleiht, die jener der semipolaren aci-Nitrokörper vergleichbar ist.

Mit der stärkeren Polarität der letzteren hängt vermutlich die Erscheinung zusammen, daß wässerige Lösungsmittel, d. h. solche von großem Dipol-moment, das Gleichgewicht Nitro- $\leq$ aci-Nitro-körper nach rechts verschieben, eine Erscheinung, von der K. H. Meyer u. P. Wertheimer[42]) im Falle des ω-Nitro-acetophenons Gebrauch gemacht haben, um zwischen Nitro—aci-Nitro- und Keto-Enol-Desmotropie zu unterscheiden.

---

[41]) a. a. O. 9.
[42]) a. a. O. 20.

Beschreibung der Versuche.

I. Aktives aci-2-Nitro-butan.

1. Darstellung und Reinheitskriterien des aktiven 2-Nitro-butans.

Der d,l-sek.-Butylalkohol wurde anfangs nach J. F. Norris und E. H. Green[43]) durch Reduktion von Methyl-äthyl-keton in feuchtem Äther mit Natrium dargestellt, später wurde ein von der I. G. Farbenindustrie A. G. zur Verfügung gestellter sek.-Butylalkohol verwendet. Die optischen Antipoden wurden nach R. H. Pickard und J. Kenyon[44]) durch Veresterung mit Phthalsäure-anhydrid, Spaltung des sauren Phthalsäure-esters mit Brucin, Zerlegung des Brucinsalzes und Verseifung des aktiven Phthalsäure-esters erhalten. Bei der Darstellung des racemischen Phthalsäure-esters kam zur Erhöhung der Ausbeute ein Überschuß von 10% Phthalsäure-anhydrid zur Anwendung. Die Zerlegung des Ester-brucin-salzes erfolgte durch Suspendieren in verdünnter Salzsäure und Ausschütteln mit Äther.

Die Spaltung des Esters läßt sich auch mit 50% Brucin durchführen. Der dabei erhaltene aktive Ester ist zwar weniger optisch rein, dafür fällt aber das zeitraubende Umkrystallisieren des Brucin-salzes fort:

> 3 g Ester wurden in 12 ccm Aceton mit 3 g kryst. Brucin versetzt. Die eingeengte Lösung hinterließ beim Abkühlen ein zähes Öl, das auf Zusatz von etwa 100 ccm Äther 4 g krystallisiertes Brucinsalz lieferte. Die ätherische Mutterlauge enthielt 1,5 g (−)-Ester, dessen Drehung in Äther (25,0 ccm)
>
> $$[\alpha]_D^{20} = (-2{,}03^0 \cdot 25{,}0) : (2 \cdot 1{,}5) = -16{,}9^0$$

[43]) Amer. chem. Journ. **26**, 293 [1901] und zwar S. 305.
[44]) Journ. chem. Soc. London **103**, 1923 [1913] und zwar S. 1937, 1939.

betrug, während für den optisch reinen Ester von Pickard und Kenyon[45])
$[\alpha]_0 = +40{,}54^0$ (in Chloroform), $[\alpha]_0 = +38{,}44^0$ (in Alkohol) angegeben wird. Die Anwendung von Methylalkohol statt Aceton als Lösungsmittel gab ebenfalls 4 g Brucin-salz, daneben 1,5 g (−) -Ester, der aber nur
$[\alpha]_0^{20} = (-1{,}67^0 \cdot 25{,}0) : (2 \cdot 1{,}5) = -13{,}9^0$ (in Aether) zeigte.

Die Ueberführung des aktiven sek.-Butylalkohols in das aktive 2-Jod-butan wurde ebenfalls nach Pickard und Kenyon[46]) durch Sättigen mit Jodwasserstoff bei −18° und nachheriges, halbstündiges Erwärmen im Rohr auf 60° durchgeführt. Die Umsetzung des aktiven 2-Jod-butans mit Silbernitrit geschah nach dem Vorbilde von V. Meyer und J. Locher[47]), doch wurde das Gemisch von Silbernitrit und Seesand beim Eintropfen des Jodides mit Eis gekühlt und das Reaktionsprodukt noch längere Zeit bei 0° stehen lassen. Aus dem Gemisch von Nitrokörper und Nitrit wurde die Hauptmenge des letzteren dureh Abdestillieren unter gewöhnlichem Druck auf dem Wasserbade entfernt. Der Rest wurde bei etwa 50 mm abdestilliert und bei gleichem Druck unter Anwendung einer guten Widmerspirale wiederholt fraktioniert. Dabei ergaben sich 15% der Theorie an reinem, aktivem 2-Nitro-butan neben 20% eines schwer zerlegbaren Gemisches mit aktivem sek.-Butylnitrit. Das folgende Schema gibt eine Uebersicht der Ausbeute fär die einzelnen Stufen der Synthese.

Das für die folgenden Versuche benützte reine, optisch aktive 2-Nitro-butan zeigte folgende Konstanten: Sdp. 35–36° (17 mm), 55–56° (47 mm); $d_4^{17} = 0{,}9854$; $n_D^{17} = 1{,}4062$; M_D gef. = 25,71; M_D ber. = 26,21.

Die Differenz der beiden Werte für die Molrefraktion beruht darauf, daß der bei der Berechnung zugrunde gelegte Refraktionswert 6,64 der Nitro-gruppe (F. Eisenlohr[48]) ein unzulänglicher Mittelwert ist. Denn die von Eisenlohr angegebenen Molrefraktionen der einfacheren Nitro-paraffine

---

[45]) a. a. O. 44, S. 1940.
[46]) Journ. chem. Soc. London **99**, 45 [1911] und zwar S. 65.
[47]) A. **180**, 133]1876] und zwar S. 134.
[48]) Ztschr. physikal. Chem. **79**, 129 [1912] und zwar S. 144.

Schema

Darstellung des aktiven 2-Nitro-butans.

Methyl-äthyl-keton, 1000 g

Natrium, 1900 g (300% in Äther) → Pinakon, 76 g (7–8%)

↓

d,l-sek.-Butylalkohol, 760 g (74%)

↓ Phthalsäure-anhydrid, 1670 g (110%)

Phthalsäure-mono-d,l-sek.-butyl-ester, 2030 g (89%)

↓ Brucin kryst., 4260 (100%)

(+)-Ester-brucin-salz, 2550 g (45%) | (—)-Ester-brucin-salz, 2550 g (45%)

↓ HCl | ↓ HCl

(+)-Phtalsäure-ester, 850 g (92%) | (—)-Phtalsäure-ester, 850 g (92%)

↓ NaOH | ↓ NaOH

(+)-sek.-Butylalkohol, 220 g (78%) | (—)-sek.-Butylalkohol, 220 g (78%)

↓ HJ | ↓ HJ

(—)-2-Jod-butan, 500 g (93%) | (+)-Jod-butan, 500 g (93%)

↓ $AgNO_2$, 530 g (125%) | ↓ $AgNO_2$, 530 g (125%)

(+)-2-Nitro-butan, 42 g (15%)
(+)-sek.-Butylnitrit, 36 g (13%)
(+)-Gemisch, 55 g (20%)

(—)-2-Nitro-butan, 42 g (15%)
(—)-sek.-Butylnitrit, 36 g (13%)
(—)-Gemisch 55 g (20%).

zeigen eine stetige Abnahme der Differenz für zwei aufeinander folgende Homologen.

Das Drehungsvermögen wechselte mit der optischen Reinheit des angewandten Jodides. Unter der Annahme, daß das aus optisch reinem sek.-Butylalkohol von Pickard und Kenyon erhaltene Jodid von $[\alpha]_D^{17} = -31{,}98^0$ auch optisch rein war, läßt sich das Drehungsvermögen für 2-Nitrobutan aus optisch reinem Jodid angegeben:

Jodid angew.	Nitrobutan gef.	Für Nitrobutan aus opt. reinem Jodid ber.
$[\alpha]_D^{18} = -15{,}80^0$	$[\alpha]_D^{18} = +9{,}14^0$	$[\alpha]_D^{18} = +18{,}51^0$
$[\alpha]_D^{20} = -14{,}18^0$	$[\alpha]_D^{22} = +8{,}83^0$	$[\alpha]_D^{22} = +19{,}91^0$
$[\alpha]_D^{18} = +11{,}80^0$	$[\alpha]_D^{18} = -6{,}56^0$	$[\alpha]_D^{18} = -17{,}78^0$

Die Abweichungen in den Zahlen der letzten Spalte zeigen, daß beim Ersatz von Jod durch die Nitro-gruppe, mit den Versuchsbedingungen wechselnd, partielle Racemisierung stattfindet, deren Ausmaß unbekannt ist.

Stickstoff-bestimmung. 3,638 mg Sbst.: 0,452 ccm N (720 mm, 17°). - 3,121 mg Sbst.: 0,401 ccm N (706 mm, 25°). $C_4H_9NO_2$: Ber. N 13,59%. Gef. N 13,86%; 13,68%.

Das Drehungsvermögen des Nitrobutans in Methylalkohol ist praktisch ebenso groß wie ohne Lösungsmittel:

1. $[\alpha]_D^{18} = (-12{,}92^0) : (2 \cdot 0{,}9853) = -6{,}56^0$ (ohne Lösungsmittel)

$[\alpha]_D^{17} = (-0{,}45^0 \cdot 6{,}30) : (2 \cdot 0{,}20) = -7{,}08^0$ (in Methylalkohol)

2. $[\alpha]_D^{22} = (+5{,}99^0) : (0{,}6892 : 0{,}9847) = +8{,}83^0$ (ohne Lösungsmittel)

$[\alpha]_D^{19} = (+0{,}78^0 \cdot 10{,}0) : (0{,}6892 \cdot 1{,}3274) = +8{,}53^0$ (in Methylalkohol).

Da nach Darstellung und Elementar-analyse nur Butylnitrit als Verunreinigung des Nitrobutans in Betracht kommt, wurde der Nitrit-gehalt mit Sulfanilsäure -α-Naphthylamin (Lunges Reagens) kolorimetrisch bestimmt.

Um Spuren von Stickoxyden, die von der Darstellung herrühren [49]), zu entfernen, wurde das Nitrobutan mit Harnstoff-nitrat-lösung gewaschen. Zum Vergleich dient ebenso gereinigtes sek.-Butyl-nitrit.

0,1 g aktives 2-Nitro-butan + 2 ccm Reagens [50]) + 2 ccm 2-n Kalilauge [51]): schwach, aber deutlich gelb.

0,1 g aktives sek.-Butyl-nitrit + 2 ccm Reagens + 2 ccm 2-n Kalilauge: blutrot; 0,002 g Nitrit (1:50): orange; 0,0002 g Nitrit (1:500): schwach gelb; 0,00002 g Nitrit (1:5000): gelbstichig.

Das zur Verdünnung des Nitrits verwendete Aceton blieb im Kontrollversuch vollkommen farblos, ebenso das Sulfanilsäure-α-Naphthylamin-Gemisch auf Zusatz von Kalilauge.

Die Farbreaktion des Nitrokörpers ist etwas schwächer als die des Nitrits in der Verdünnung 1:500, der Nitritgehalt mit Sicherheit kleiner als 0,2%.

---

[49]) Ihre Menge liegt nach kolorimetrischer Bestimmung unter 0,5%.

[50]) F. P. Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chemie I, 332 [1920].

[51]) Ohne Alkali-zusatz färbt sich der Nitrokörper kirschrot, das Nitrit viel intensiver rot, aber weniger blaustichig. Bei größerer Verdünnung (1:500 bis 1:5000) gibt auch das Nitrit in saurer Lösung Violett-färbung. Der Zusatz der Kalilauge empfiehlt sich, um die allmäliche Violett-färbung des Reagens selbst zu beseitigen.

Tabelle 1. Salzbildung mit wässeriger Natronlauge.

Nr.	Menge des akt. 2-Nitro-butans	Drehung des akt. 2-Nitro-butans	Lösungsmittel	Alkali	Temperatur[52]	Volumen in ccm	Rohrlänge in dm	α_D gef.	α_D ber. für unverändertes Nitro-butan	Opt. Aktivität in %
1	0,1 g	$[\alpha]_D = +9{,}14^0$	Methylalkohol	0,2 ccm 5-n NaOH	Z.-T.	2,5	2	$+0{,}00^0$	$+0{,}73^0$	0
2	0,2 g	$[\alpha]_D = +9{,}14^0$	„	0,1 ccm 17-n NaOH	K.-M.	ca. 1,3	1	$+0{,}63^0$	ca. $+1{,}41^0$	ca. 45
3	3 g	$[\alpha]_D = +8{,}83^0$	„	2 ccm 16-n NaOH	K.-M.	19	2	$+1{,}44^0$	$+2{,}79^0$	51
3a)	—	—	+ 20 ccm Wasser, ausgeäthert	—	—	39	2	$+0{,}00^0$	$+1{,}36^0$	0
4	0,2 g	$[\alpha]_D = -6{,}56^0$	Methylalkohol	2 ccm 1-n NaOH	Z.-T.	8	2	$-0{,}11^0$	$-0{,}33^0$	33

[52]) Z.-T. = Zimmer-temperatur. K.-M. = Kältemischung (Eis-Kochsalz).

Tabelle 2. Salzbildung mit Natrium-methylat.

Nr.	Menge des akt. 2-Nitro-butans	Drehung des akt. 2-Nitro-butans	Lösungsmittel	Alkali	Temperatur[53]	Volumen in ccm	Rohrlänge in dm	α_D gef.	α_D ber. für unverändertes Nitro-butan	Opt. Aktivität in %
1	ca. 1 g[54]	$[\alpha]_D = -0{,}50^0$ (0,5 dm)	Methylalkohol	überschüss. CH_3ONa	Z.-T.	15	2	$-0{,}07^0$	ca. $-0{,}16^0$	ca. 44
2	0,9 g	$[\alpha]_D = -6{,}56^0$	"	10 ccm 1-n CH_3ONa	K.-M.	25	2	$-0{,}27^0$	$-0{,}47^0$	57
2a)	davon 10 ccm	—	+ 10 ccm Wasser	—	—	20	2	$-0{,}15^0$[55])	$-0{,}24^0$	63
2b)	—	—	—	+ 0,2 ccm 17-n NaOH	—	20	2	$-0{,}15^0$[55])	$-0{,}24^0$	63
3	0,2 g	$[\alpha]_D = +8{,}83^0$	Methylalkohol	2 ccm 1-n CH_3ONa	K.-M.	4	0,6892	$+0{,}18^0$	$+0{,}30^0$	60

[53]) Z.-T. = Zimmer-temperatur, K.-M. = Kältemischung (Eis-Kochsalz). [54]) Alkohol-haltig. [55]) Innerhalb eines Tages konstant.

Tabelle 2. Salzbildung mit Natrium-methylat (Fortsetzung).

Nr.	Menge des akt. 2-Nitro-butans	Drehung des akt. 2-Nitro-butans	Lösungsmittel	Alkali	Temperatur	Volumen in ccm	Rohrlänge in dm	α_D gef.	α_D ber. für unverändertes Nitro-butan	Opt. Aktivität in %
4a)	0,6637 g	$[\alpha]_D = +8{,}83^0$	Methylalkohol	6,39 ccm 1-n CH_3ONa	K.-M.	25	0,6892	$+0{,}09^0$	$+0{,}16^0$	56
4b)	0,1327 g	$[\alpha]_D = +8{,}83^0$	„	1,28 ccm 1-n CH_3ONa	Z.-T.	2,28	0,6892	$+0{,}14^0$	$+0{,}34^0$	41
5	2,0025 g	$[\alpha]_D = +8{,}83^0$	„	20 ccm 1-n CH_3ONa	K.-M.	25	0,6892	$+0{,}31^0$	$+0{,}49$	63
5a)	davon 1 ccm	–	+ 1 ccm Wasser	–	–	2	0,6892	$+0{,}15^0$	$+0{,}25^0$	60
5b)	10 ccm	–	–	+ 8 ccm 1-n CH_3ONa	–	18	0,6892	$+0{,}19^0$	$+0{,}27^0$	70
5c)	2 ccm	–	–	+ 2 ccm 1-n CH_3ONa	–	4	0,6892	$+0{,}17^0$	$+0{,}25^0$	68
6	ca. 0,4 g	$[\alpha]_D = +8{,}83^0$	Methylalkohol	4 ccm 1-n CH_3ONa	K.-M.	5	0,6892	$+0{,}39^0$	ca. $+0{,}50^0$	ca. 78
6a)	davon 1 ccm	–	+ 1 ccm Wasser, ausgeäthert	–	–	2	0,6892	$+0{,}17^0$	ca. $+0{,}25^0$	ca. 68
7	1 g	$[\alpha]_D = +8{,}83^0$	Aethylalkohol	ber. Aethylat	K.-M.	52	–	–	–	–
	–	–	+ 52 ccm Wasser[56])	–	–	104	0,6892	$+0{,}05^0$	$+0{,}17^0$	30

[56]) Wegen Trübung.

2. Salzbildung.

Mit der berechneten Menge 5-n Natronlauge trat bei Zimmer-temperatur sehr rasch völlige Racemisierung der methylalkoholischen Lösung ein (Nr. 1 der Tab. 1). Bei tieferer Temperatur (Nr. 2 und 3) oder mit verdünnterer (1-n) Lauge (Nr. 4) wurden aktive Lösungen erhalten, deren Drehungsvermögen im Laufe mehrerer Stunden nur wenig abnahm. Die Aktivität beruht aber auf unvollständiger Salzbildung, denn sie verschwindet beim Ausäthern nach dem Verdünnen mit Wasser vollständig, und der durch Bromieren erhaltene Brom-nitro-körper ist inaktiv.

Die Versuche mit Natrium-methylat lieferten aktives aci-Salz. Einige Beispiele sind in Tab. 2 zusammengestellt. Alle Lösungen gaben, tief kornblumenblau, die Pseudonitrol-reaktion.

Die Darstellung des Natrium-salzes bei Zimmer-temperatur (Nr. 1 und 4b) ist für die Drehungswerte ungünstiger als das Arbeiten in Kältemischung und nachheriges Erwärmen auf Zimmer-temperatur. Nach erfolgter Salzbildung schadet das Verdünnen mit Wasser nicht (Nr. 2a u. 5a), ebenso wenig ein Zusatz von überschüssiger, wässeriger Natronlauge (Nr. 2b) oder von Methylat (Nr. 5b und 5c). Versuch 6 zeigt, daß die mit Wasser verdünnte Lösung beim Ausäthern ihre Drehung behält. Die Anwendung von Natrium-methylat in Methylalkohol ist derjenigen von Aethylat in Aethylalkohol (Nr. 7) vorzuziehen.

Bei einstündigem Erwärmen im zugeschmolzenen Rohr auf 40^0 ging die Aktivität einer aci-Salz-lösung von $+0{,}39^0$ auf $+0{,}32^0$ zurück. Nach 19-stündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade war die Lösung dunkelbraun gefärbt und das aci-Salz völlig zerstört (Pseudonitrol-probe negativ).

Die Beobachtung, daß bei Anwendung von Natriummethylat die Salzbildung wesentlich vollständiger ist als bei Verwendung von wässeriger Natronlauge, wird verständlich, wenn man die extrem kleine Säure-dissoziationskonstante des Methylalkohols, nach N. Bjerrum[57]) $k = 10^{-17}$, berücksichtigt. Von dem Nitrokörper wird ein um so größerer Teil in das aci-Salz übergeführt, je vollständiger die ent-

[57]) N. Bjerrum, A. Unmack und L. Zechmeister, C. 1925 I, 2680.

stehenden Wasserstoff-ionen durch die Gegen-ionen des Natriums ($CH_3\bar{O}$ bzw. $O\bar{H}$) weggefangen werden. Die Berechnug des Gleichgewichtes der Salzbildung (vgl. Anhang) ergibt die Formel

$$\frac{x}{a-x^2} = \frac{k'}{k_1},$$

in der a die ursprünglich vorhandene, x die in das Salz übergeführte Menge des Nitrokörpers, k' die scheinbare Dissoziationskonstante des Nitrokörpers und k_1 das Ionenprodukt des Lösungsmittels (Wasser: $k_w = 10^{-14}$; Methylalkohol: $k_m = 2{,}5 \cdot 10^{-16}$) bedeutet. Man sieht, daß eine Verkleinerung von k_1, wie es beim Übergang von Wasser zu Methylalkohol der Fall ist, eine Vergrößerung von x nach sich zieht.

3. Quantitative Bestimmung der aci-Form.

Zur titrimetrischen Bestimmung der aci-Form wurde die methylalkoholische Lösung des aci-Salzes mit Kohlensäure-schnee und Aceton gekühlt, mit der berechneten Menge gleichartig gekühlter, methylalkoholischer Schwefelsäure und einer Spur Eisen-(3)-chlorid versetzt und sofort bis zum Verschwinden der Eisenchlorid-reaktion mit einer wässerigen Lösung vn Brom in Bromkali oder mit methylalkoholischer Brom-lösung titriert. Es wurden so (Tab. 3.) durchschnittlich 80% des theoretischen Bromverbrauchs gefunden. Wie groß die Umlagerungsgeschwindigkeit des aci-2-Nitro-butans ist, erkennt man aus den bei -18^0 ausgeführten Titrationen, die nur 56% der Theorie ergaben.

Die Umlagerungsgeschwindigkeit scheint allgemein in der Reihe der aci-Nitro-paraffine mit der abnehmenden Stabilität stark zuzunehmen. Berechnet man aus der von K. H. Meyer[60]) titrimetrisch untersuchten Umlagerungskinetik des aci-Phenyl-nitro-methans und des aci-Nitro-äthans die Konstanten der Umlagerungsgeschwindigkeit, so findet man, daß die Konstante des aci-Nitro-äthans ($k = 0{,}039\,min^{-1}$) rund 26 mal größer ist als die des aci-nitro-Phenyl-methans ($k = 0{,}0015\ min^{-1}$). In Übereinstimmung damit steht die Beobachtung von Hantzsch[61]), daß beim aci-Nitro-pentan die Eisenchlorid-reaktion sehr rasch verschwindet.

---

[60]) a. a. O. 20.
[61]) a. a. O. 37, S. 620.

Tabelle 3. Brom-titrationen.

Nr.	Menge des akt. 2-Nitro-butans	1-n Methylat ccm	Gesamt-volumen in ccm	Zur Titratition verwendet ccm	Kältemischung	Molarität des Broms	Brom gef. in ccm	Brom ber. in ccm	% aci-Form
1	1,3274 g	12,78 (ber.)	50	5	Eis-Kochsalz	0,0997	7,18	12,91	55,6
2	1,3274 g	12,78 (ber.)	50	5	„	0,0997	7,27	12,91	56,4
3	1,3274 g	12,78 (ber.)	50	5	„	0,0997	0	12,91	0 [58]
4	2,0025 g	40 (Übersch.)	45	5	CO_2-Aceton	0,0994	13,4	21,72	61,7 [59]
5	2,0025 g	40 (Übersch.)	45	5	„	0,0994	18,12	21,72	83,4
6	2,0025 g	40 (Übersch.)	45	5	„	0,0994	17,4	21,72	78,9
7	2,0025 g	40 (Übersch.)	45	5	„	0,0994	17,7	21,72	81,5
8	2,0025 g	40 (Übersch.)	45	5	„	0,0994	17,0	21,72	78,2

[58]) Nach 2-tägigem Stehen im Eisschrank (keine Eisenchlorid-reaktion mehr). [59]) Nur die methylalkoholische Schwefelsäure gekühlt.

4. Isolierung des Natrium-salzes.

0,77 g Nitrobutan ($[\alpha]_D^{18} = +8{,}62^0$) wurden mit 8 ccm 1-n Natrium-methylat bei -18^0 versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur mit Methylalkohol auf 10 ccm aufgefüllt.

$[\alpha]_D^{18} = (+0{,}80^0 \cdot 10{,}0 \cdot 103) : (2 \cdot 0{,}77 \cdot 125) = +4{,}28^0$ (auf Na-salz ber.) = 60% der ursprünglichen Drehung bei Berechnung auf Nitrokörper.

a) 2 ccm der aci-Salz-lösung wurden mit 100 ccm Äther versetzt und das ausgewaschene Salz (0,1 g) in gekühltem Methylalkohol gelöst (1,5 ccm).

$[\alpha]_D^{17} = (+0{,}07^0 \cdot 1{,}5) : (1 \cdot 0{,}1) = +1{,}1^0$ (26%).

b) 2 ccm derselben Lösung wurden nach Zusatz von 100 ccm Äther im Vakuum zur Trockne eingedunstet. Der Rückstand (0,18 g) zeigte in methylalkoholischer Lösung (2,5 ccm)

$[\alpha]_D^{17} = (+0{,}09^0 \cdot 2{,}5) : (1 \cdot 0{,}18) = +1{,}3^0$ (30%).

c) 4 ccm wurden mit 200 ccm eisgekühltem Äther gefällt. Das Natrium-salz (0,25 g) drehte in Methylalkohol (3,0 ccm)

$[\alpha]_D^{17} = (+0{,}08^0 \cdot 3{,}0) : (1 \cdot 0{,}25) = +1{,}0^0$ (23%).

Natrium-bestimmung. 0,1623 g Sbst.: 0,0963 g Na_2SO_4.

$C_4H_8NO_2Na$: Ber. Na 18,4%. Gef. Na 19,2%.

Der zu hohe Analysenwert beruht auf einer Beimengung von Natrium-methylat.

d) Von Lösung 4a der Tab. 2,

$[\alpha]_D^{19} = (+0{,}09^0 \cdot 25{,}0 \cdot 103) : (0{,}6892 \cdot 0{,}6637 \cdot 125) = +4{,}0^0$ (auf Na-salz ber.), wurden 10 cm mit 400 ccm Äther gefällt. Das sorgfältig ausgewaschene Natrium-salz, das sich an der Luft gelbstichig färbte, wog 0,20 g und besaß in Methylalkohol (1,2 ccm)

$[\alpha]_D^{19} = (+0{,}15^0 \cdot 1{,}2) : (0{,}6892 \cdot 0{,}20) = +1{,}3^0$ (33%).

5. Darstellung des aktiven 2-Brom-2-nitro-butans.

2 g aktives 2-Nitro-butan von $[\alpha]_D^{22} = +8{,}83^0$ wurden in der beschriebenen Weise mit überschüssigem Methylat in das Salz übergeführt und, ohne anzusäuern, bis zum Bestehen der Gelbfärbung mit 0,2 wässeriger Brom-lösung versetzt. Nach Entfärbung durch Thio-sulfat wurde mit derselben Menge Wasser verdünnt und zweimal mit etwa 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge wurden mit Chlorcalcium getrocknet und das Lösungs-

mittel im Vakuum verjagt. Der rohe Brom-nitro-körper zeigte

$$[\alpha]_D^{19} = (+ 1{,}50^0) : (0{,}6892 \cdot 1{,}54^{62}) = + 1{,}42^0$$

(ohne Lösungsmittel).

Um die letzten Reste unveränderten Nitrokörpers zu entfernen, wurde er in 100 ccm l-n Natrium-methylat-lösung aufgenommen und mehrere Stunden stehen lassen. Dann wurde mit viel Wasser verdünnt, ausgeäthert und wie oben weiter verarbeitet. Der so gereinigte Brom-nitro-körper gab keine Spur von Pseudonitrol-reaktion mehr. Ein Vorversuch hatte ergeben, daß bei der Vakuumdestillation unter Braunfärbung vollständiger Verlust der optischen Aktivität eintritt. Der gereinigte Brom-nitro-körper, von dem 0,20 ccm, mit Äther auf 1,40 ccm verdünnt, die Drehung

$[\alpha]_D^{19} = (+0{,}27^0 \cdot 1{,}40) : (0{,}6892 \cdot 0{,}20 \cdot 1{,}54) = + 1{,}79^0$ (in Äther) zeigten, diente daher direkt zur Analyse:

2,939 mg Subst.: 0,214 ccm N (711 mm, 21°). — 3,673 mg Sbst.: 0,255 ccm N (701 mm, 24°). — 6,370 mg Sbst.: 6,441 mg Ag Br.

$C_4H_8NO_2Br$: Ber. N 7,70%. Gef. N 7,91%; 7,36%.
Ber. Br 43,92%. Gef. Br 43,46%.

Mit alkoholischer Silbernitrat-lösung wird erst in der Hitze Bromsilber abgeschieden.

Bei Wiederholung des Versuches mit 5,5 g aktivem 2-Nitro-butan von $[\alpha]_D^{18} = + 8{,}62^0$ ergaben sich 4,5 g gereinigtes 2-Brom-2-nitro-butan vom Drehungsvermögen

$[\alpha]_D^{18} = (+ 0{,}90^0 \cdot 20) : (2 \cdot 4{,}5) = + 2{,}00^0$ (in Äther).

Im Gegensatz zu dem geringen Drehungsvermögen des isolierten Nitro-butan-natriums in Methylalkohol sind die abgelesenen Drehungswinkel für den analysenreinen Brom-nitro-körper so bedeutend, daß die Aktivität des aci-2-Nitro-butans nicht mehr zweifelhaft ist.

6. Kupplung des aktiven aci-2-Nitro-butans mit Diazonium-verbindungen.

Das mit Methylat bereitete aktive Natrium-salz zeigte das Kupplungsvermögen der aci-Nitrokörper. Seine methylalkoholische Lösung gab auf Zusatz einer mit Natrium-acetat abgestumpften Diazonium-chlorid-lösung einen gelben

---

62) $d_0 = 1{,}5364$. J. Bewad, a. a. O. 6, S. 374.

Farbstoff-niederschlag. Ebenso erzeugte diazotierte Sulfanilsäure einen orangefarbenen, diazotierte 2, 6, 8-Naphthylamin-disulfosäure einen gelbstichig roten Farbstoff. Diese Azo-farbstoffe waren zwar in Äther etwas löslich, aber doch zu wenig, als daß ihre optische Aktivität sich hätte nachweisen lassen. Ihre Beständigkeit war nicht sehr groß. Der aus Diazonium-chlorid enstandene Farbstoff zersetzte sich bereits innerhalb eines Tages, während die beiden anderen Azo-körper sich nach wenigen Tagen dunkler färbten.

II. Spaltungsversuche des aci-Phenyl-nitro-methans.

Um einen weiteren aci-Nitrokörper in optisch aktiven Formen zu erhalten, wurde der Versuch unternommen, das aci-Phenyl-nitro-methan durch Salzbildung mit optisch aktiven Basen zu spalten.

Morphin und Nicotin erwiesen sich als ungeeignet. Eine Lösung von 4,5 g kryst. Morphin in ca. 450 ccm Alkohol, $\alpha_D^{17} = -2{,}96^0$ (2 dm), änderte ihre Drehung auf Zusatz von 2 g aci-Phenyl-nitro-methan ($\alpha_D^{17} = -2{,}96^0$) auch nach kurzem Kochen und zweitägigem Stehenlassen nicht ($\alpha_D^{17} = -2{,}91^0$), und nach dem Einengen krystallisierte das Morphin unverändert aus. Ebenso schied sich aus einer Lösung von aci-Phenyl-nitro-methan und Nicotin in Alkohol auch nach längerem Stehen oder nach dem Erwärmen beim Verdünnen mit Wasser das Nicotin wieder ab.

Günstiger schienen anfangs die Versuche zu verlaufen, die mit (+)-Bornyl-amin als Spaltungsmittel unternommen wurden, insofern als wenigstens eine Vereinigung des aci-Phenyl-nitro-methans mit der Base stattfand. Es gelang aber trotzdem nicht, eine Spaltung zu erzielen.

4,5 g des nach W. Wislicenus und A. Endres[63]) dargestellten Phenylnitromethans wurden in die aci-Form übergeführt und mit 5 g (+)-Bornylamin verrieben. Dabei verflüssigte sich das Gemisch und erstarrte nach wenigen Minuten. Nach der Trennung von etwas anhaftendem Wasser und dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Petroläther und wenig Alkohol zeigte das Reaktionsprodukt, über Phosphorpentoxyd getrocknet, den Fp. 85-

[63]) B. **35**, 1755 [1902].

86° (uncorr.). Die fraktionierte Krystallisation aus Petroläther ergab zwei Fraktionen mit den Drehungswerten

I. $[\alpha]_D^{17} = (+1{,}01^0 \cdot 10{,}0) : (2 \cdot 0{,}250) = +20{,}2^0$ (in abs. Alkohol)

II. $[\alpha]_D^{17} = (+0{,}93^0 \cdot 10{,}0) : (2 \cdot 0{,}250) = +18{,}6^0$ (in abs. Alkohol).

Die geringe Differenz dürfte auf einem Unterschied in der Reinheit beruhen, denn die Fraktion I zeigte nach weiterem dreimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther eine kaum veränderte Drehung

$[\alpha]_D^{17} = (+1{,}06^0 \cdot 10{,}0) : (2 \cdot 0{,}250) = +21{,}2^0$ (in abs. Alkohol).

Deshalb wurde weiterhin dreimal aus Essigester umkrystallisiert mit dem überraschenden Ergebnis, daß der Schmelzpunkt auf 207,5—208° (uncorr.) stieg, während gleichzeitig die Löslichkeit in abs. Alkohol stark abnahm, so daß dieses Lösungsmittel zum Umkrystallisieren geeignet wurde. Das erhaltene Produkt vom Fp. 209,5—210° (uncorr.) (aus abs. Alkohol) ergab bei der Stickstoff-bestimmung:

4,072 mg Sbst.: 0,222 ccm N 714 mm, 24°) = 5,89% N gef.,

während das aci-Phenylnitromethan-(+)-bornylamin-salz $C_{17}H_{26}O_2N_2$ einen Stickstoff-gehalt von 9,65% verlangt. Der gefundene Stickstoffwert schien auf das Benzyliden-(+)-bornylamin $C_{17}H_{25}N$ (ber. N 5,81%) zu stimmen, aber die zum Vergleich aus Benzaldehyd und (+)-Bornylamin dargestellte Schiffsche Base zeigte den Fp. 57° (uncorr.) (aus abs. Alkohol), während M. O. Forster[64]) den Fp. 58—59° angibt.

In der Annahme, die Enstehung des Körpers vom Fp. 210° sei durch Spuren von Schwefelsäure verursacht worden, die dem aci-Phenylnitromethan von der Darstellung her anhafteten, wurde der Versuch mit 5 g aci-Phenylnitromethan und 5,5 g (+)-Bornylamin wiederholt, wobei das Reaktionsprodukt mit Natrium-bicarbonat-lösung und Wasser gewaschen wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther mit etwas abs. Alkohol, dann aus Essigester zeigte das mit Äther ausgewaschene Produkt aber den scharfen Fp. 160° (uncorr.). Durch Fällen der Mutterlaugen mit Äther ließ sich noch mehr von diesem Körper mit dem gleichen Schmelzpunkt gewinnen. Er gab,

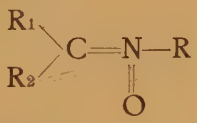
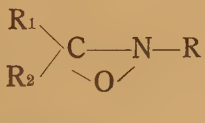
[64]) Journ. chem. Soc. London **75**, 1149 [1899] und zwar S. 1152.

in Alkohol gelöst und in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, keine Eisenchloridreaktion, auch nicht nach vorherigem Kochen mit Natronlauge. Dagegen zeigten die äther-haltigen Mutterlaugen eine starke Eisenchlorid-reaktion. Sie wurden deshalb stark eingeengt und bis zur Krystallisation in der Kälte stehen lassen. Die erhaltenen schmierigen Krystalle gaben aber die Eisenchlorid-reaktion nicht mehr.

Es wäre eine lohnende Aufgabe, die Reaktionen, die zu den beiden Körpern vom Fp. 210° und 160° führten, genauer zu untersuchen.

III. Darstellungsversuch des aktiven N-sek.-Butyl-hydroxylamins.

Ein aktives N-Alkyl-hydroxylamin wäre insofern von Interesse, als von den N-Alkyl-hydroxylaminen aus die N-Alkyl-oximäther nach E. Beckmann[65]) besonders leicht zugänglich sind, und es wäre zu hoffen, durch Einführung eines aktives Alkyls einen Einblick in die Konstitution der N-Oxim-äther zu gewinnen, bei denen für die Entscheidung zwischen der Formulierung mit 5-wertigem Stickstoff (XV) und der Carbazoxy-ring-formel (XVI) weniger Anhalts-

(XV)  (XVI) 

punkte vorliegen als bei den aci-Nitrokörpern.

Da Acet-oxim in Alkohol mit 2-Jod-butan beim Erhitzen nicht reagierte, schien es aussichtsreich, die von W. Traube und A. P. Schulz [66]) ausgeführte Umsetzung von Methyljodid mit Kalium-hydroxylamin-iso-disulfonat, die zu N-Methyl-hydroxylamin führt, auf das 2-Jod-butan zu übertragen. Das Jodbutan ließ sich aber weder durch langes Schütteln oder Rühren noch durch Erhitzen im Rohr auf 150° mit dem basischen Kalium-hydroxylamin-iso-disulfonat zur Reaktion bringen. Deshalb wurde versucht, das am Stickstoff sitzende Wasserstoff-atom des Hydroxylamin-

---

[65]) A. **367**, 271 [1909] und zwar S. 272.
[66]) B. **56**, 1856 [1923].

iso-disulfonats statt durch Kalium durch Silber zu ersetzen, und das so entstehende Silber-salz (XVII) mit 2-Jod-butan umzusetzen. Die Darstellung des gewünschten Silber-salzes gelang auf folgende Weise:

(XVII) $Ag \cdot N\begin{cases} O \cdot SO_3K \\ SO_3K \end{cases}$

8 g des nach F. Raschig[67]) dargestellten Kalium-hydroxylamin-iso-disulfonats wurden in 80 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und mit einer Lösung von 5 g Silbernitrat in 10 ccm Wasser versetzt. Nach Entfernung einer schwachen Chlorsilbertrübung durch Kieselgur wurden 15 ccm 2-n Ammoniak auf 150 ccm verdünnt und zugegeben. Dann wurde die Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, worauf das weiße Silber-salz auskrystallisierte, dessen Menge nach dem Trocknen 12 g betrug.

Das Salz besaß die Eigenschaften der gesuchten Verbindung: In Wasser löste es sich nur unter hydrolytischer Abscheidung von Silberoxyd, die beim Kochen vollständig wurde. In verdünnter Salpetersäure klar löslich, gab es auf Salzsäure-zusatz sein Silber als Chlorsilber ab. Das Filtrat des Chlorsilberniederschlages enthielt die Bestandteile des Kalium-hydroxylamin-iso-disulfonats. Denn eine Probe, mit etwas Schwefelsäure gekocht und nach dem Abkühlen alkalisch gemacht, reduzierte Fehlingsche Lösung, während sich in einer zweiten Probe nach dem Kochen mit Salzsäure die Schwefelsäure nachweisen ließ. Der Kalium-gehalt wurde durch die Flammenfärbung erwiesen.

Silber-bestimmung. 0,8678 g Sbst, in verd. HNO_3 gelöst, verbrauchten 20,94 ccm 0,1-n Ammoniumrhodanid. $NS_2O_7K_2Ag$: Ber. Ag 28,67%. Gef. Ag 26,89%.

Der zu niedrige Silber-gehalt beruht, wie schon die zu hohe Ausbeute (12 g statt 11 g ber.) zeigt, auf einer Beimengung, vielleicht auf einem Gehalt an Krystallwasser oder Krystallalkohol.

11 g des über Phosphorpentoxyd scharf getrockneten Silbersalzes und 5 g d,l-2-Jod-butan, das, um eine bessere Durchmischung zu ermöglichen, mit trockenem Benzol verdünnt war, wurden zwei Tage lang im Rohr auf 100° erhitzt. Das vom Benzol abgesaugte Salz wurde von Sal-

[67]) B. **56**, 206 [1923].

petersäure vollständig gelöst. Eine Umsetzung hatte demnach nicht stattgefunden. Es ist aber zu erwarten, daß unter geeigneteren Versuchsbedingungen die Reaktion durchführbar ist.

IV. Ester des aktiven sek.-Butyl-alkohols.

1. Aktiver Phenyl-carbaminsäure-sek.-butyl-ester.

Der aktive sek.-Butyl-alkohol läßt sich ebenso wie der racemische Alkohol durch sein Urethan charakterisieren, das durch Vermischen des Alkohols mit der äquivalenten Menge Phenyl-iso-cyanat entsteht und aus Petroläther gut umkrystallisiert werden kann. Das aktive und das racemische Urethan zeigten den gleichen Fp. 64° (uncorr.). P. A. Levene[68]) gibt für das aktive Urethan den Fp. 64-65° an.

Das aus 3 g aktivem sek.-Butyl-alkohol von $[\alpha]_D^{20} = +8{,}13^0$ und 5 g Phenyl-iso-cyanat erhaltene Urethan besaß

$[\alpha]_D^{18} = (+3{,}35^0 \cdot 25{,}0) : (2 \cdot 2{,}50) = +16{,}8^0$ (in abs. Alkohol),

woraus sich für das Urethan aus optisch reinem Alkohol, $[\alpha]_D^{20} = +13{,}87^0$ [69]), der Wert $[\alpha]_D^{18} = +28{,}7^0$ ergibt, während der aus den Angaben von Levene berechnete Wert $[\alpha]_D = -26{,}7^0$ ist.

Stickstoff-bestimmung.

I. Rac. Urethan. 4,616 mg Sbst.: 0,309 ccm N (722 mm, 17°).
$C_{11}H_{15}O_2N$: Ber. N 7,25%. Gef. N 7,49%.

II. Akt. Urethan. 5,786 mg Sbst.: 0,376 ccm N (733 mm, 17°).
$C_{11}H_{15}O_2N$: Ber. N 7,25%. Gef. N 7,38%.

2. Aktives sek.-Butyl-nitrit und aktives sek.-Butyl-acetat.

Das bei der Darstellung des aktiven 2-Nitro-butans als Vorlauf erhaltene, noch jodid-haltige sek.-Butyl-nitrit wurde zur Entfernung des Jodides mehrere Tage über etwas Silbernitrit stehen lassen und dann unter Anwendung einer Widmerspirale fraktioniert. Kp. 66-68°. Die Drehung zweier Präparate betrug

$[\alpha]_D^{17} = (+0{,}65^0) : (1 \cdot 0{,}898^{70}) = +0{,}73^0$ und

$[\alpha]_D^{19} = (+0{,}46^0) : (0{,}6892 \cdot 0{,}898) = +0{,}75^0$.

---

[68]) P. A. Levene, A. Walti und H. L. Haller, Journ. Biol. Chem. **71**, 465 [1926–27].

[69]) a. a. O. 44, S. 1925.

[70]) $d_0 = 0{,}8981$. G. Bertoni, Gazz. chim. Ital. **18**, 431 [1888] und zwar S. 435.

Berechnet man die Drehungswerte des Nitrits, die sich bei Anwendung des aus optisch reinem sek.-Butyl-alkohol von Pickard und Kenyon erhaltenen 2-Jod-butans ergeben würden, so findet man folgende Zahlen:

Jodid angew.	Nitrit gef.	Für Nitrit aus opt. reinem Jodid ber.
$[\alpha]_D^{18} = -15{,}80^0$	$[\alpha]_D^{17} = +0{,}73^0$	$[\alpha]_D^{17} = +1{,}49^0$
$[\alpha]_D^{20} = -14{,}18^0$	$[\alpha]_D^{19} = +0{,}75^0$	$[\alpha]_D^{19} = +1{,}69^0$

Da das Nitrit sich durch wässerige Natronlauge nicht verseifen ließ, wurde mit Hilfe von Säurechloriden eine Umesterung unter Bildung von Nitrosyl-chlorid vorgenommen.

1,5 g des aktiven Nitrits von $[\alpha]_D^{17} = +0{,}73^0$ wurden mit 3 g p-Toluol-sulfo-chlorid erhitzt. Das beim Erkalten krystallisierende Produkt wurde mit Wasser gekocht und nach dem Abkühlen in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung, die mit Soda-lösung und Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet wurde, hinterließ als Abdampfrückstand den p-Toluolsulfosäure-sek.-butyl-ester, der beim Abkühlen krystallisierte und, aus Petroläther umkrystallisiert, den Fp. 67—68° (uncorr.) besaß. Er zeigte aber nach dem Auflösen in Äther keine Spur von optischer Aktivität.

1 g aktives Nitrit, $[\alpha]_D^{19} = +0{,}75^0$, wurde mit 2 g Acetylchlorid gelinde erwärmt und das überschüssige Säurechlorid durch Wasser zersetzt. Nach dem Waschen mit Soda-lösung und Wasser und dem Trocknen ergaben sich 0,6 ccm sek.-Butyl-acetat, das, mit Äther auf 2,4 ccm verdünnt, eine optische Aktivität von

$$[\alpha]_D^{19} = (+\ 1{,}08^0 \cdot 2{,}4) : (0{,}6892 \cdot 0{,}6 \cdot 0{,}8715^{71}) = +7{,}19^0 \text{ (in Äther)}$$

besaß. Wäre man von optisch reinem sek.-Butylalkohol ausgegangen, so hätte sich ein Drehungswert von

$$[\alpha]_D^{19} = +16{,}22^0 \text{ (in Äther)}$$

ergeben.

Zum Vergleich wurden 2 g sek.-Butylalkohol von $[\alpha]_D^{22} = -7{,}97^0$ mit 3 g Acetyl-chlorid in aktives Acetat übergeführt. Dieses zeigte die Drehung

$$[\alpha]_D^{19} = (-8{,}93^0) : (0{,}6892 \cdot 0{,}8715) = -14{,}86^0,$$

---

[71]) $d_4^{20} = 0{,}8715$. R. H. Pickard und J. Kenyon, Journ. chem. Soc. London **105**, 830 [1914] und zwar 835.

woraus sich für Acetat aus optisch reinem Butyl-alkohol

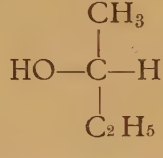
$$[\alpha]_D^{19} = -25{,}88^0$$

ergibt, ein Wert, der dem von Pickard und Kenyon zu $[\alpha]_D^{20} = +25{,}43^0$ [71]) gefundenen nahekommt.

Vergleicht man die beiden Drehungswerte des Acetats, die für optisch reinen sek.-Butylalkohol als Ausgangsmaterial berechnet worden sind, so wird ersichtlich, daß die Reaktionsfolge: Alkohol → Jodid → Nitrit → Acetat mit einem erheblichen Verlust an optischer Aktivität verknüpft ist.

Wie Levene [72]) gezeigt hat, besitzt der (+)-sek.-Butylalkohol auf Grund seiner Zugehörigkeit zur l-(+)-Milchsäure die l-Konfiguration (XVIII). Da nun bei der Bildung des aktiven Acetats aus dem Nitrit einerseits und aus dem Alkohol andererseits die Substitution nicht am Asymmetrie-zentrum, sondern am Sauerstoff stattfindet, so sind das (+)-sek.-Butyl-nitrit und das (+)-sek.-Butyl-acetat mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls der l-Reihe zuzuordnen.

(XVIII)



Es ist daher nicht festzustellen, ob bei der Ueberführung des (+)-Alkohols in das (−)-Jodid und des (−)-Jodides in das (+)-Nitrit bzw. das (+)-Nitrobutan eine Waldensche Umkehrung stattfindet.

V. Racemisierungsversuche des aktiven sek.-Butyl-alkohols.

Die Resultate der Versuche finden sich in Tabelle 4. Bei den Versuchen 2 und 5 wurde nach dem Erhitzen der Alkohol durch Wasserdampfdestillation und Trocknen über Kaliumcarbonat und Baryumoxyd regeneriert. In Versuch 6 wurde das erhaltene Gemisch von Natrium-butylat und Natrium unter Kohlendioxyd durch Eisstückchen vorsichtig zersetzt und der zurückgewonnene Alkohol vom Kp. 97,5–98° refraktometrisch mit racemischem Alkohol verglichen.

Akt. Alkohol: $n_D^{20} = 1{,}3959$. Rac. Alkohol: $n_D^{20} = 1{,}3970$.

---

[72]) a. a. O. 68.

Tabelle 4.

Racemisierung des aktiven sek.-Butylalkohols.

Nr.	Menge des Alkohols	Racemisierungs-mittel	Behandlungsweise	Drehung vor der Reaktion		Drehung nach der Reaktion		Racemisierung in %
				des angew. Alkohols	der angew. Lösung	des regen. Alkohols	der Lösung	
1)	3 g	—	20 Std. im Rohr auf 200°	$\alpha_D^{18} = +4{,}69^0$	—	$\alpha_D^{19} = +4{,}47^0$	—	5
2)	3 g	15 g Soda in 150 ccm Wasser	24 Std. am Rückflußkühler	$\alpha_D^{21} = -1{,}17^0$	—	$\alpha_D^{21} = -1{,}15^0$	—	0
3)	2 g	40 ccm 1-n CH_3ONa	18 Std. im Rohr auf 100°	—	$\alpha_D^{19} = -0{,}68^0$	—	$\alpha_D^{19} = -0{,}69^0$	0
4)	2,5 g	5 ccm 16-n NaOH + 30 ccm Aethylalkohol	17 Std. im Rohr auf 100°	—	$\alpha_D^{19} = -0{,}61^0$	—	$\alpha_D^{19} = -0{,}63^0$	0
5)	5 g	30 g NaOH in 100 ccm Wasser	5 Tage am Rückflußkühler	$\alpha_D^{21} = -4{,}43^0$	—	$\alpha_D^{21} = -4{,}18^0$	—	6
6)	6 g	2 g Natrium-pulver	—	$\alpha_D^{21} = -4{,}26^0$	—	$\alpha_D^{20} = -3{,}80^0$	—	11

Die Versuche zeigen, daß der aktive Alkohol auch durch langes Erhitzen mit starkem Alkali kaum racemisiert wird. Die Beobachtung von A. Franke und R. Dworzak[73]), daß die Aktivität des Alkohols bei 4-stündigem Kochen mit Soda-lösung auf $^1/_8$ ihres Anfangswertes zurückgehe, konnte nicht bestätigt werden. Versuch 2 ist eine Wiederholung des Versuches von Franke und Dworzak, nur wurde die Zeit des Erhitzens auf 24 Stunden ausgedehnt. Es zeigte sich keine Spur von Racemisierung.

Eine erhebliche Racemisierung trat, wie Versuch 6 zeigt, nur ein, als der Alkohol in das Natrium-butylat übergeführt und daraus wieder isoliert wurde. Da das bei Zimmertemperatur dargestellte Natrium-butylat, wie schon die unvollständige Umsetzung des in äquivalenter Menge angewandten Natriums zeigte, immer unveränderten Alkohol als Krystallalkohol enthält, so tritt nur ein Teil des Alkohols in Reaktion. Die Racemisierung des in die Natriumverbindung übergeführten Alkohols ist daher wesentlich größer als der gefundene Wert.

Es ergibt sich, daß eine Racemisierung des aktiven sek.-Butylalkohols durch Alkali zwar nur schwer, aber bei energischem Angriff doch in erheblichem Umfange erreicht werden kann. Dieses Resultat findet keinen Platz in dem Rahmen der von O. Aschan[74]) und E. Mohr[75]) ausgesprochenen und von W. Hückel[76]) befürworteten Theorie, wonach die Racemisierung eines optisch aktiven Körpers durch intermediäre Enolisierung zustande kommen soll. Denn es ist nicht möglich, bei der Racemisierung des sek.-Butylalkohols ein Enol als Zwischenprodukt zu formulieren.

VI. 3,4-Dimethyl-hexan-diol-(3,4).

Das bei der Darstellung des racemischen sek.-Butylalkohols als Nebenprodukt erhaltene 3,4-Dimethyl-hexandiol-(3,4), das „Dimethyl-pinakon", vom Kp. 196—199° erstarrte beim Aufbewahren teilweise zu farblosen Krystallen vom Fp. 49° (uncorr.), während der Rest flüssig blieb. Das beobachteten schon N. Zelinsky und

[73]) Monatsh. Chem. **43**, 661 [1922] und zwar S. 671.
[74]) A. **387**, 1 [1912] und zwar S. 16.
[75]) Journ. prakt. Chem [2] **85**, 334 [1912].
[76]) Ztschr. angew, Chem. **39**, 842 [1926].

S. Krapiwin[77]). Sie glaubten deshalb, ein Gemisch der beiden theoretisch denkbaren Stereo-isomeren in Händen zu haben. Später zeigten aber J. F. Norris und E. H. Green[78]), dann B. Braun und H. Kittel[79]), daß durch Fraktionieren unter gewöhnlichem Druck bzw. im Vakuum alles Pinakon bis auf einen kleinen Vorlauf zur Krystallisation gebracht werden könne.

Um die Frage zu beantworten, ob etwa das flüssige Pinakon ein Isomeres des festen sei und durch Destillation zum größten Teil in dieses übergehe, wurde versucht, die Hydroxylgruppen durch Bildung der Aceton-verbindungen, wie sie von anderen Glykolen[80]), mehrwertigen Alkoholen[81]), α-Oxysäuren[82]) und Zuckern[83]) dargestellt worden sind, zu fixieren, um dann vielleicht einen Unterschied in den physikalischen Eigenschaften konstatieren zu können.

Es gelang aber nicht, die Aceton-verbindung des flüssigen und des festen Pinakons darzustellen. 24-stündiges Kochen einer Lösung des Pinakons in Aceton mit entwässertem Kupfersulfat bewirkte keine Reaktion, während bei Anwendung eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator Umlagerung in das von P. Herschmann[84]) beschriebene Pinakolin eintrat, das nach dem Neutralisieren mit Kreide, Filtrieren und Abdestillieren des Acetons als Öl mit charakteristischem Campher-geruch zurückblieb.

---

[77]) C. **1893**, I, 383. Vgl. Journ. chem. Soc. London **64**, 390 [1893].
[78]) a. a. O. 43, S. 315.
[79]) Monatsh. Chem. **27**, 803 [1906] und zwar S. 808.
[80]) E. Fischer und E. Pfähler, B. **53**, 1606 [1920]. J. Böeseken und P. H. Hermans, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **40**, 525 [1921]; B. **55**, 3758 [1922]. P. H. Hermans, Ztschr. physikal. Chem. **113**, 337 [1924].
[81]) E. Fischer, B. **28**, 1167 [1895].
[82]) R. Willstätter und F. Königsberger, B. **56**, 2107 [1923].
[83]) E. Fischer, B. **28**, 1145, 2496 [1895].
[84]) Monatsh. Chem. **14**, 233 [1893] und zwar S. 244.

Anhang.

Berechnung des Gleichgewichtes der Salzbildung des 2-Nitro-butans.

Die Anfangskonzentration des Nitrobutans sei $[N]_{anf} = a$, die das Natrium-methylats bzw. -hydroxyds ebenso groß, $[NaOR]_{anf} = a$. Im Gleichgewicht sei die Konzentration des unveränderten Nitrokörpers $[N] = y$, die der undissoziierten aci-Form $[A] = z$, die des Anions derselben $[\bar{A}] = x$, die Wasserstoffionen-konzentration $[H^+] = u$, die Konzentration der Natrium-ionen $[Na^+] = v$ und die der Methylat- bzw. Hydroxyl-ionen $[O\bar{R}] = w$. Die im Gleichgewicht vorhandenen Natrium-verbindungen seien als vollständig dissoziiert angenommen, so daß x gleichzeitig die Konzentration des entstandenen aci-2-Nitro-butannatriums bedeutet. Dann gelten nach dem Massenwirkungs-gesetz die Gleichungen

$$[A] = k_1 \cdot [N], \qquad [\bar{A}] \cdot [H^+] = k_2 \cdot [A],$$
$$[H^+] \cdot [O\bar{R}] = k_l$$

oder

$$z = k_1 \cdot y, \quad (1) \qquad x \cdot u = k_2 \cdot z, \quad (2)$$
$$u \cdot w = k_l, \quad (3)$$

wobei k_1 die Konstante des Gleichgewichtes Nitrokörper $\rightleftarrows$ aci-Nitrokörper, k_2 die Dissoziationskonstante der aci-Form und k_l das Ionenprodukt des Lösungsmittels (Methylalkohol bzw. Wasser) sei. Die Konzentration des Lösungsmittels wird praktisch nicht verändert und kommt daher in der Gleichung (3) nicht vor. Weiterhin gelten die Beziehungen

$$[N] + [A] + [\bar{A}] = [N]_{anf}, \qquad [Na^+] = [NaOR]_{anf}$$

und wegen der Elektro-neutralität

$$[\bar{A}] + [O\bar{R}] = [H^+] + [Na^+]$$

oder

$$x + z + y = a, \quad (4) \qquad v = a, \quad (5)$$
$$x + w = u + v. \quad (6)$$

Aus diesen 6 Gleichungen sind alle Unbekannten bis auf x zu eliminieren. Aus (4) folgt

$$y = a - x - z, \qquad (7)$$

aus (5) und (6)

$$w = a - x + u. \qquad (8)$$

Durch Einsetzen von (7) in (1) und von (8) in (3) ergibt sich

$$z = k_1 \cdot (a - x - z) \qquad (9)$$

und

$$u \cdot (a - x + u) = k_1. \qquad (10)$$

Eine Umformung von (9) führt zu

$$z \cdot (1 + k_1) = k_1 \cdot (a - x).$$

Dabei ist k_1 neben 1 als Summand zu vernachlässigen. Denn das Gleichgewicht Nitrokörper $\rightleftarrows$ aci-Nitrokörper liegt ganz auf der Seite des echten Nitrokörpers, so daß k_1 sehr klein ist. Man erhält

$$z = k_1 (a - x) \qquad (11)$$

und durch Einsetzen in (2)

$$x \cdot u = k_1 \cdot k_2 \cdot (a - x).$$
$$= k' \cdot (a - x). \qquad (12)$$

Dabei ist k' die „scheinbare Dissoziationskonstante" des echten Nitrokörpers, wie aus der Bedeutung von (12)

$$[\bar{A}] \cdot [H^+] = k' \cdot [N]$$ [85])

hervorgeht. Aus (12) folgt nun

$$u = k' \cdot \frac{a-x}{x},$$

so daß (10) in

$$k' \cdot \frac{a-x}{x} \cdot (a - x + k' \cdot \frac{a-x}{x}) = k_1$$

oder

$$k' \cdot (a - x)^2 \cdot (x + k') = k_1 \cdot x^2$$

übergeht. Dabei ist k' als Summand neben x zu vernachlässigen, und man erhält

$$k' \cdot (a - x)^2 \cdot x = k_1 \cdot x^2$$

oder

$$\frac{x}{(a-x)^2} = \frac{k'}{k_1}. \qquad (13)$$

---

[85]) Diese Formel ergibt sich auch direkt aus (1) und (2). Ein Unterschied gegenüber (12) besteht nur darin, daß in (12) die im Gleichgewicht vorhandene geringe Konzentration der undissoziierten aci-Form fehlt. Ein Vergleich von (9) und (11) zeigt, daß diese Vernachlässigung berechtigt ist.

In (13) ist k_l das Ionenprodukt des Lösungsmittels, also für Wasser $k_w = 10^{-14}$. Der entsprechende Wert k_m des Metylalkohols ergibt sich aus dessen Dissoziationskonstante $k = 10^{-17}$ [86]), da

$$k_m = [H^+] \cdot [C H_3 \bar{O}] = k \cdot [CH_3OH]$$

ist. Die Molzahl des Methylalkohols pro Liter ist

$$[CH_3 OH] = \frac{1000 \cdot 0{,}7913}{32} = \text{rund } 25,$$

daher

$$k_m = 2{,}5 \cdot 10^{-16}.$$

Somit ist k_l für Wasser und Methylalkohol bestimmt. Dagegen ist k' unbekannt, so daß (13) nur einen Vergleich der relativen Gleichgewichtslage für die beiden Lösungsmittel gestattet.

Ist nämlich die Anfangskonzentration $a = 2$, und wird durch wässerige Natronlauge der Nitrokörper zu 50% in das Salz übergeführt (vgl. Nr. 3 der Tab. 1), so ist $x = 1$, und aus

$$\frac{x}{(a-x)^2} = \frac{k'}{k_w}$$

folgt

$$1 = \frac{k'}{10^{-14}},$$

also

$$k' = 10^{-14}.$$

Daraus würde für die Anwendung von Natriummethylat folgen:

$$\frac{x}{(a-x^2)} = \frac{k'}{k_m} = \frac{10^{-14}}{2{,}5 \cdot 10^{-16}} = 40.$$

Ist wieder $a = 2$, so ergibt die Auflösung der quadratischen Gleichung

$$\frac{x}{(2-x)^2} = 40$$

oder

$$x^2 - \frac{161}{40} x + 4 = 0$$

den Wert

$$x = \frac{161 - \sqrt{321}}{80} = 1{,}789,$$

also

$$\frac{x}{a} = 0{,}89.$$

---

[86]) a. a. O. 57.

Demnach müßten durch Methylat 89% des Nitrokörpers in das Salz übergeführt werden.

Die Voraussetzungen, aus denen sich die Formel (13) ergibt, sind allerdings nur bei der Anwendung von Methylalkohol und Natrium-methylat erfüllt, nicht aber bei der Anwendung von wässeriger Natronlauge. Denn im letzten Falle wird ebenfalls Methylalkohol als Lösungsmittel verwendet, da das Nitrobutan in Wasser unlöslich ist. Berücksichtigt man das Vorliegen eines Gemisches von Methylalkohol und Wasser, so wird die Durchführung der Rechnung weniger einfach und übersichtlich. Das Resultat zeigt aber auch dann, daß Natrium-methylat eine wesentlich vollständigere Salzbildung bewirkt als wässerige Lauge. Der Versuch, eine genauere Rechnung durchzuführen, ist jedoch zwecklos, da die Versuchsbedingungen, tiefere Temperatur und relativ konzentrierte Lösungen, zu komplizierte Verhältnisse bieten, als daß eine quantitativ befriedigende Berechnung des Gleichgewichtes möglich wäre. Für einen qualitativen Vergleich genügt aber die unter vereinfachenden Annahmen abgeleitete Formel (13).

Herrn Professor Dr. Kuhn, meinem sehr verehrten Lehrer, sage ich für die wertvolle Unterstützung, die er mir bei der vorliegenden Arbeit zuteil werden ließ, meinen ergebensten Dank. Auch Herrn Geheimrat Professor Dr. Willstätter und Herrn Geheimrat Professor Dr. Wieland bin ich für das mir erwiesene Wohlwollen zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 7. August 1902 bin ich, Heinrich Albrecht, zu Malchin in Mecklenburg als Sohn des Lehrers Martin Albrecht und seiner Ehefrau Anna geb. Deutler geboren. Meine Vorbildung erhielt ich von Ostern 1909 bis Ostern 1912 auf der Bürgerschule zu Malchin, dann seit Ostern 1912 auf dem Realgymnasium zu Malchin, das ich Ostern 1921 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich bezog darauf die Universität Rostock, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Im Herbst 1922 siedelte ich nach München über, wo ich mein Studium an der Ludwig-Maximilians-Universität fortsetzte. Dort legte ich am 25. Februar 1924 das erste und am 18. Mai 1925 das zweite Verbandsexamen ab. Dann begann ich unter der Leitung des Privatdozenten Herrn Dr. Kuhn meine Dissertation. Als im Herbst 1926 mein Lehrer als ordentlicher Professor für allgemeine Chemie an die Eidgenössische Technische Hochschule Zürich berufen wurde, folgte ich ihm in die Schweiz, wo ich Ostern 1927 den praktischen Teil meiner Doktorarbeit beendete. Den Abschluß meines Studiums bildete die Doktorprüfung, die ich am 19. Juli 1927 an der Universität München ablegte.